

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKÉWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DE BELGIQUE

702592

Classification Internationale :

C 93

Brevet mis en lecture le :

12-2-1968

MINISTRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu le procès-verbal dressé le 11 août 1967 à 14 h. 45
au Service de la Propriété industrielle ;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: THE CROMWELL PAPER COMPANY,
180 North Wabash Avenue, Chicago, Etat d'Illinois (Etats-
Unis d'Amérique),
repr. par Mr P. Hanssens à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Compositions inhibitrices de corrosion à
usages multiples,

(Inv. MM. P. M. Ruzevick, R. F. Adams et A. H. Reynolds),

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet,
non encore accordées à ce jour, déposées aux Etats-Unis
d'Amérique le 24 janvier 1966, n° 522.392 et en France le
19 janvier 1967, n° 91.832.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 12 février 1968.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

135-0192
9
N° 2176
MV/
"US 522,392"
BREVET D'INVENTION

"Compositions inhibitrices de corrosion
à usages multiples"

Société dite :

THE CROMWELL PAPER COMPANY

Des demandes correspondantes ont été déposées aux
Etats-Unis d'Amérique le 24 Janvier 1966 sous le N° 522.392
et en France le 19 Janvier 1967 sous le N° 91.832.
(Inventeurs : Peter M. RUZEVICK, Ronald F. ADAMS, et Albert H.
REYNOLDS.)

La présente invention se rapporte à des compositions inhibitrices de corrosion à usages multiples et aux procédés pour leur utilisation, et elle concerne plus particulièrement des compositions de ce genre possédant l'aptitude de réduire la corrosion aussi bien des métaux ferreux que non ferreux dans des conditions très variées, y compris l'action corrosive des environnements ambiants, notamment ceux que l'on trouve dans les grandes villes et des atmosphères qui contiennent des agents corrosifs comme le gaz sulfhydrique et l'anhydride carbonique gazeux. Les compositions selon l'invention sont efficaces quand

elles sont en contact direct avec les surfaces métalliques et dans les conditions de phase vapeur. Ces propriétés sont hautement souhaitables dans les compositions servant à lutter contre la corrosion pendant l'emballage, le stockage et l'expédition de pièces métalliques.

On a utilisé avec succès des composés de nombreux types pour lutter contre la corrosion. Certains inhibiteurs de corrosion servent à réduire la corrosion en présence de vapeur d'eau et d'air. Il est commode de mélanger les inhibiteurs de corrosion avec des véhicules inertes et de les appliquer sous forme d'une pâte ou d'une graisse aux surfaces métalliques que l'on désire protéger. Les caractéristiques chimiques et physiques aussi bien du véhicule que de l'inhibiteur déterminent le mode d'emploi, la durée de la protection, la facilité d'application et d'enlèvement et l'efficacité globale des compositions. Les compositions connues possèdent de nombreux inconvénients, comme par exemple un prix trop élevé ou une spécificité à certains environnements ou métaux, et par conséquent on ne peut les considérer comme à usages multiples. Les compositions selon l'invention surmontent les difficultés en question en fournissant un inhibiteur de corrosion peu coûteux, utile avec une grande variété de métaux et dans des conditions diverses, c'est-à-dire d'un usage très universel.

Pour illustrer ce qui précède, on sait que le benzoate de sodium réduit notablement la corrosion de l'acier et procure une certaine protection pour la soudure et les joints soudés. La combinaison du benzoate de sodium avec le nitrite de sodium apporte un faible degré de pro-

tection à l'aluminium, au laiton, aux soudures, au nickel et au zinc dans certaines conditions, mais par contre une telle combinaison augmente la corrosion du cadmium et du magnésium. Les esters des acides gras ou des acides aromatiques sont efficaces pour l'acier mais possèdent ou développent des odeurs marquées qui en limitent l'utilité. Le benzotriazole se comporte bien avec le cuivre et les alliages de cuivre lorsque ces derniers sont exposés à des environnements aqueux. Dans certains cas le choix d'un véhicule qui possède l'inertie requise vis-à-vis des ingrédients, la capacité de dissoudre ces derniers et la volatilité nécessaire, limite l'efficacité d'une composition qui serait par ailleurs un bon inhibiteur de corrosion. La présente invention permet de surmonter les inconvénients précités, ainsi que divers autres.

Lors des recherches qui ont abouti à la présente invention, on a constaté que si certains véhicules et certains constituants individuels, y compris de façon non limitative le benzoate de sodium, le nitrite de sodium, le benzoate de butyle et le benzotriazole, utilisés isolément ou sous forme de certaines combinaisons, ont des effets nuisibles sur certains métaux différents et même dans certains cas provoquent la corrosion, il existe cependant une combinaison spéciale de tous ces ingrédients qui, lorsqu'on les utilise dans certaines proportions données, réalise de façon tout à fait inattendue la protection nécessaire et efficace aussi bien des métaux ferreux que non ferreux et de leurs alliages contre la corrosion et ceci dans des conditions très diverses, de sorte que cette combinaison peut être qualifiée comme un inhibiteur

de corrosion à usages multiples. En outre, cette combinaison des inhibiteurs, dans les proportions indiquées, reste efficace pendant des périodes prolongées aussi bien dans les conditions de contact qu'en phase vapeur.

La découverte précitée est basée sur certaines recherches que la Demanderesse a effectuées et qui comportent les essais de corrosion accélérée sur des métaux tels que le zinc, le cuivre, l'acier, et les soudures. Dans le cadre de ces essais, on a découvert que tous ces métaux sont ternis et non protégés par des véhicules tels que le "Carbowax", le propylène-glycol et leurs mélanges, avec ou sans un inhibiteur isolé tel que le benzoate de sodium, le nitrite de sodium, le benzoate de butyle ou le benzotriazole, ou même en présence de certaines combinaisons de ces inhibiteurs. Toutefois, lorsque le véhicule contient le sel et l'ester de benzoate, le nitrite et le benzotriazole en combinaison, on obtient une protection satisfaisante pendant des périodes prolongées, même en présence d'un agent corrosif supplémentaire tel que le gaz sulfhydrique ou l'anhydride carbonique.

En conséquence, les principaux buts de l'invention sont de fournir :

- une composition universelle d'inhibition de la corrosion et un nouveau procédé pour réduire la corrosion de métaux à l'aide de cette composition ;

- un tel inhibiteur de corrosion comprenant une proportion principale d'un véhicule et des faibles proportions d'un mélange de sels de métaux alcalins d'un acide carboxylique aromatique, de sels de métaux alcalins de l'acide nitreux, d'esters alkyliques d'un acide carboxy-

lique aromatique et d'un ou plusieurs composés plus stables contenant une fonction triazole ; et :

- un mélange d'inhibition de la corrosion comprenant les sels de métaux alcalins de l'acide benzoïque et leurs dérivés substitués par des alkyles, des sels de métaux alcalins de l'acide nitreux, les esters alkylés de l'acide benzoïque et les dérivés substitués par les alkyles de ces derniers et un composé stable contenant au moins une fonction triazole.

Parmi les autres buts de l'invention, on citera ceux qui consistent à fournir :

- un inhibiteur de corrosion universel comprenant environ 100 parties d'un véhicule tel qu'un glycol ou un polyglycol et/ou des combinaisons de ces derniers, et environ 10 à 30 parties d'un mélange comprenant des sels de métaux alcalins de l'acide benzoïque, des sels de métaux alcalins de l'acide nitreux, des esters alkylés de l'acide benzoïque et des composés stables contenant la fonction triazole ;

- une telle composition comprenant environ 100 parties d'un véhicule tel qu'un glycol ou un polyglycol et/ou des combinaisons de ceux-ci, et environ 10 à 30 parties du mélange précité ;

- une composition d'inhibition de la corrosion comprenant environ 100 parties d'un mélange de mono- et polyglycols (à titre de véhicules), et environ 10 à 30 parties d'un mélange de benzoate de sodium, de nitrite de sodium, de benzoate de butyle et de benzotriazole ;

- un inhibiteur universel de corrosion comprenant environ 50 parties de "Carbowax" (1500 à 8000), environ 50

702592

parties de propylène glycol, environ 6 parties de benzoate de sodium, environ 1,5 partie de nitrite de sodium, environ 4 parties de benzoat de butyle et environ 3 parties de benzotriazol ;

- une telle composition que l'on peut utiliser sous forme d'un enduit ou d'une matière d'imprégnation pour des matières d'emballage afin d'inhiber la corrosion atmosphérique d'objets métalliques contenus dans cet emballage ; et :

- un procédé amélioré de protection de surfaces métalliques de la corrosion dans les milieux atmosphériques et dans les milieux aqueux.

D'autres buts et avantages de l'invention ressortiront ci-après ou seront évidents à la lecture de la description qui va suivre.

Afin de démontrer la portée de l'invention, on a exécuté un certain nombre d'essais de corrosion accélérée en utilisant des appareils de laboratoire et des techniques connues. On a effectué les essais de façon à faire ressortir à la fois l'effet de contact et l'effet de vapeur des ingrédients individuels et de leurs diverses combinaisons sur un certain nombre d'échantillons métalliques représentatifs dans un environnement clos avec une humidité relative de 100 % et à une température d'environ 49°C. Pour les essais de contact on procède comme suit.

Afin d'enfermer chaque échantillon dans une atmosphère contrôlée, on utilise des bocaux en verre d'une capacité de 0,95 litre, ayant 7,5 cm de diamètre intérieur et environ 16,5 cm de hauteur. On enlève les

garnitures en caoutchouc, des bouchons vissés en polyéthylène

de ces bouchons et en les remplaçant par des bouchons en alu-

minium que l'on soude sur les bouchons des bo-

îtes et qu'on fait pénétrer dans les filets de ces der-

nières afin de réaliser un joint étanche. Les échantillons

sont supportés à l'intérieur des bouchons aux bords par

"lattes" ayant environ 5,35 cm de diamètre et 3,8 cm d'é-

paisseur et comportant chacune trois pièces de 2,5 cm. On

utilise pour chauffer les bouchons une étuve équipée de ven-

tilateurs de circulation et capable de maintenir une tem-

pérature constante de 49°C à $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Les échantillons métalliques sont constitués

par du fer galvanisé, de l'aluminium, des cordons de sou-

dure et du cuivre, chaque échantillon mesurant $5 \times 5 \text{ cm}$

ainsi que des échantillons d'acier laminé à froid mesurant

$12,5 \times 10 \text{ cm}$. Pour les échantillons d'aluminium, d'acier

et d'acier, on effectue un polissage de façon à avoir une

surface propre sur les deux faces et sur tous les bords

en utilisant à cet effet des grains abrasifs en aluminium

du N° 240. En ce qui concerne les échantillons de fer gal-

vanisé et de soudure, on n'effectue pas de polissage. On

nettoie chaque échantillon en le plongeant dans une solu-

tion de méthanol à 99 %, en l'essuyant entièrement et en

le plongeant de nouveau dans le méthanol, puis en l'essu-

yant encore une fois jusqu'à sécheresse. Pour achever le net-

toyage et obtenir le dégraissage final désiré, et la pro-

tection nécessaire contre la rouille et les contaminants

avant les essais, on plonge chaque échantillon dans un li-

quide maintient dans de l'éther de pétrole, comme cela se prati-

que couramment lors des essais de corrosion. En ce qui

concerne l'échantillon de soudure, il s'agissait d'un tronçon d'une boîte métallique du commerce et la composition de la soudure était d'environ 95 % de plomb et 5 % d'étain.

Les bocaux, les capuchons et les tables en "Lucite" sont soigneusement lavés et séchés à l'étuve. On introduit 30 ml d'eau distillée dans chaque bocal. On enlève les échantillons de l'éther de pétrole, on les laisse sécher à l'air et on les enveloppe dans du papier kraft N° 50 qui a été imprégné avec environ 21,5 g des ingrédients qu'on désire essayer par mètre carré du papier, les ingrédients étant ceux qui sont indiqués dans le Tableau ci-après. Des agrafes servent à maintenir le papier kraft sur les échantillons. On place ensuite une série d'échantillons ainsi enveloppés sur les tables en "Lucite" et on introduit ces tables dans les bocaux. On ferme hermétiquement chaque bocal avec son capuchon et on assure l'étanchéité à l'aide de la garniture d'aluminium, après quoi on place le tout dans l'étuve préalablement réglée. Les bocaux demeurent dans l'étuve pendant 22 heures à 49°C, après quoi on les enlève de l'étuve, on les refroidit à une température de 1,7 à 4,4°C pendant 2 heures, puis on les replace dans l'étuve pendant 48 heures. Après ce laps de temps, on enlève encore une fois les bocaux de l'étuve, on les refroidit encore une fois à une température de 1,7 à 4,4°C pendant deux heures. Après cela, on enlève le papier kraft et on examine les échantillons pour déterminer la ternissure et/ou la corrosion. Les résultats sont consignés sur le Tableau I ci-après.

TABLEAU I

ESSAIS DE CORROSION ACCELEREE PAR CONTACT A 49°C ET 100 % D'HUMIDITE RELATIVE

Composition	N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ingrédient													
Papier kraft	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Propylène glycol	-	100	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
"Carbowax" 4000	-	-	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Benzoate de sodium	-	-	-	6,0	-	-	-	-	6,0	6,0	6,0	-	6,0
Nitrite de sodium	-	-	-	-	-	1,5	-	-	1,5	1,5	1,5	-	1,5
Benzoate de butyle	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-	-	4,0	4,0	4,0
Benzotriazole	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	3,0	-	3,0	3,0

Métal et Résultats des essais

Aluminium	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Zinc	M	M	M	E	A	A	A	B	B	E	B	E	S
Cuivre	B	M	A	M	B	B	E	A	A	E	A	E	E
Acier	M	M	M	A	A	E	A	L	A	E	E	B	E
Joint de soudure	E	M	E	E	E	A	E	B	E	E	B	E	E

Code : M = Médiocre, effet fâcheux, corrosion et ternissure.

A = Acceptable, très léger effet de protection.

B = Bon, effet de protection intermédiaire.

E = Excellent, protection appréciable.

S = Supérieur, protection totale.

x = Indication que le papier Kraft est utilisé dans tous les essais.

Les essais qui sont résumés dans le Tableau I sont des essais de corrosion par contact dans lesquels l'échantillon métallique vient en contact réel avec la composition qui est imprégnée dans l'enveloppement de papier kraft. La composition N° 1 correspond à un essai témoin qui fait ressortir l'effet de l'utilisation d'un papier kraft non traité pour protéger les pièces. De même, le propylène-glycol utilisé seul (essai N° 2) ou avec du "Carbowax" (essai N° 3) constituent des essais témoins. Les essais 4 à 7 sont basés sur l'utilisation d'inhibiteurs individuels de corrosion utilisés isolément, tandis que les essais 8 à 11 concernent des combinaisons comportant l'utilisation simultanée de deux ou trois inhibiteurs. L'essai N° 12 représente la variante préférée de l'invention comprenant les ingrédients essentiels en combinaison.

Dans chacun des essais qui figurent au Tableau I on traite le papier kraft qui sert à établir un contact intime entre la composition et la surface métallique en le mouillant ou en le saturant avec l'ingrédient individuel ou avec la combinaison indiquée, y compris les ingrédients du véhicule qui sont également indiqués. Les essais avec le propylène-glycol se font à une concentration de 100 % de cet ingrédient du véhicule, et quand on utilise simultanément du propylène-glycol et du "Carbowax" pour former un véhicule combiné, le rapport entre les ingrédients est de 1:1. Tous les ingrédients sont de la pureté commerciale la plus élevée et proviennent des mêmes lots, car ce n'est que dans ces conditions que les résultats prennent tout leur sens et que les comparaisons précises sont possibles. Les autres ingrédients sont ajoutés au

véhicule dans les mêmes proportions (parties) que dans la composition préférée selon l'invention, à savoir 6 parties de benzoate de sodium, 1,5 partie de nitrite de sodium, 4 parties de benzoate de butyle et 3 parties de benzotriazole, que l'utilisation soit isolée ou en combinaison. Dans ces conditions, l'absence totale des effets nuisibles n'est observée que dans le cas du joint de soudure, mais pour les autres échantillons la protection n'est que d'un caractère intermédiaire en raison des légères altérations de teinte des surfaces métalliques.

Les résultats des essais font ressortir que des effets fâcheux, soit en raison d'une incapacité totale à inhiber la corrosion, la rouille ou les ternissures, soit en raison d'altérations de teinte, apparaissent sur un grand nombre des échantillons métalliques lors des essais avec le véhicule seul, le papier kraft seul, ou avec un, deux ou trois constituants de l'inhibiteur présents dans le véhicule. Ces résultats montrent que ce n'est que lorsqu'on utilise la combinaison complète comportant le véhicule, le benzoate de sodium, le nitrite de sodium, le benzoate de butyle et le benzotriazole que l'on obtient une protection sensiblement totale sur tous les métaux essayés.

Bien que les essais de corrosion accélérée que l'on effectue pour obtenir les données du Tableau I soient sévères et que l'obtention d'une protection notable ou un peu meilleure pour tous les métaux dans les conditions indiquées constitue déjà un progrès certain dans cette technique, l'invention est encore caractérisée par son aptitude à protéger les divers métaux indiqués en présence

d'un agent corrosif actif, comme le gaz sulfhydrique ou l'anhydride carbonique, par exemple dans des conditions très sévères. En utilisant les mêmes types d'échantillons métalliques, les mêmes processus et les mêmes compositions que dans le Tableau I, on effectue une seconde série d'essais pour montrer la protection obtainable en présence de gaz sulfhydrique (partie A) et d'anhydride carbonique (partie B) du Tableau II ci-après.

TABLEAU II

A. ESSAIS DE CORROSION ACCELEREE PAR CONTACT A 49°C ET 100 %
D'HUMIDITE RELATIVE EN PRESENCE DE GAZ SULFHYDRIQUE

Composition N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Métal et Résultats des essais												
Aluminium	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Zinc	M	M	A	E	B	B	E	E	B	B	E	S
Cuivre	M	M	M	B	A	M	E	A	B	B	A	E
Acier	M	A	A	A	B	A	A	B	E	E	B	E
Joint de soudure	B	M	M	E	A	B	B	E	E	E	E	E

B. ESSAIS DE CORROSION ACCELEREE PAR CONTACT COMME CI-DESSUS,
EN PRESENCE D'ANHYDRIDE CARBONIQUE

Métal et Résultats des essais

Aluminium	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Zinc	A	M	B	E	E	A	E	E	E	E	A	E
Cuivre	E	B	E	A	E	B	E	A	E	A	E	E
Acier	A	M	A	B	E	A	A	E	E	E	B	B
Joint de soudure	B	A	A	E	E	E	B	E	E	E	A	E

Légendes : les mêmes que dans le Tableau I.

Les résultats de ce Tableau II indiquent que dans tous les cas les compositions 1 à 11 n donnent pas la protection voulue pour l'un ou plusieurs des échantillons métalliques, mais que la composition 12 assure une protection totale de tous les échantillons.

On a effectué des essais pour déterminer l'efficacité des compositions selon l'invention en ce qui concerne la réduction de la corrosion des échantillons métalliques dans des conditions où l'inhibiteur doit fonctionner en phase vapeur. Bien que l'effet d'une corrosion en phase vapeur sur les pièces métalliques ne soit pas aussi sévère que celui de la corrosion par contact, la possibilité d'obtenir une protection adéquate dans les deux cas avec la même composition constitue un avantage certain sur la technique antérieure et, de ce fait, une autre caractéristique remarquable de l'invention. La composition utilisée dans la série suivante d'essais est la composition N° 12 du Tableau I. Pour chaque essai on façonne un échantillon métallique poli à la forme d'une gouttière en V et on le place la tête en bas sur une pièce de papier kraft N° 50 imprégné avec la composition N° 12. On dispose le papier traité et l'échantillon dont les bords ne font que toucher le papier, dans une enveloppe formée du même papier kraft traité et on soumet à une chaleur de 38°C dans des conditions d'humidité relative de 100 % pendant 8 jours. A titre d'essais témoins, on procède de la même façon que ci-dessus mais en utilisant du papier kraft non traité. Dans ces conditions, l'aluminium et le cuivre ne subissent pas de corrosion ou de ternissure notables. En ce qui concerne le zinc, l'acier et le joint de soudure,

les résultats sont indiqués au tableau III.

TABLEAU III

ESSAI DE CORROSION ACCELEREE EN PHASE VAPEUR
A 38°C ET 100 % D'HUMIDITE RELATIVE

Métaux	Papier kraft N° 50 non traité	Papier kraft N° 50 traité avec la com- position N° 12
Zinc	M	E
Acier	A	E
Joint de soudure	A	E

Code : M = médiocre, effet fâcheux, corrosif et ternissures.

E = Excellent, protection notable.

A = Acceptable, corrosion notable mais non sévère.

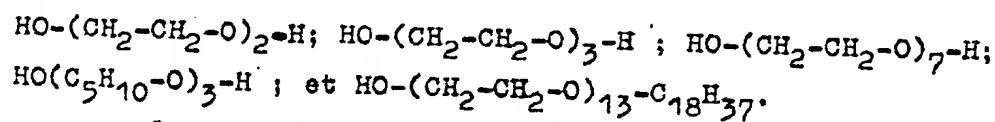
Les résultats ci-dessus sont particulièrement significatifs pour le zinc, l'acier et le joint de soudure.

La présente invention peut être mise en oeuvre sous d'autres formes et les exemples utilisés pour démontrer l'efficacité de la combinaison des ingrédients ne sont que des illustrations non limitatives. C'est ainsi que le véhicule peut être choisi parmi un grand nombre de matières inertes liquides ou semi-liquides dans lesquelles les inhibiteurs de corrosion sont solubles ou susceptibles de dispersion. Le véhicule peut être l'eau, une cire hydrosoluble, une huile minérale, un alcool à chaîne longue, une huile de turbine, une huile hydraulique, une huile de paraffine, un fluide "Ucon", un ester synthétique lubrifiant, la lanoline, l'éthyl-glycol butylique, la vaseline, la cire de paraffine, l'asphalte blanche, l'oxyde de diphenyle, la cire de spermacéti, etc..., pour n'en citer que quelques-uns.

70592

Parmi les véhicules préférés on citera en particulier les cires hydrosolubles qui sont décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2.837.432, et il s'agit de polyalkylène-glycols et de leurs éthers alkylés contenant de 2 à 7 atomes de carbone dans chaque groupe alkylène et de 1 à 30 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle. Les produits préférés sont constitués par les sous-genres des poly-1,2-alkylène-glycols et leurs éthers alkylés dont les poids moléculaires sont compris entre environ 106 et 10.000. On peut obtenir de tels glycols en polymérisant des oxydes de 1,2-alkylène ou leurs mélanges en présence d'un catalyseur et d'un initiateur convenable de la réaction, tel que l'eau, un mono-alcool lorsqu'il s'agit d'éthers alkylés, ou un mercaptan, etc. Les poly-1,2-alkylène-glycols qui sont dérivés de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de 1,2-propylène ou de leurs mélanges et leurs éthers alkylés contenant de 1 à 18 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle, dont les poids moléculaires sont compris entre environ 200 et 8000, sont également utilisables. On peut également employer des poly-alkylène-glycols contenant de 2 à 7 atomes de carbone dans chaque groupe alkylène, et on peut utiliser jusqu'à 13 motifs de ce type dans le produit.

Certains de ces produits sont représentés par les formules suivantes :



On peut également utiliser les mélanges de poly-éthylène-glycols dont les poids moléculaires moyens sont de 200, 400, 1000, 1540 et 2000 ; et des mélanges de

poly-1,2-propylène-glycols dont les poids moléculaires moyens sont de 425 et 1025. D'une utilité particulière sont les produits vendus sous la marque déposée "Carbowax". Ce sont des cires de polyéthylène glycol d'un poids moléculaire élevé, et on citera notamment les "Carbowax" 2000, 4000, 5000, 6000, 8000 et jusqu'à 25.000. Le "Carbowax" 4000 que l'on utilise pour démontrer les avantages de l'invention présente une densité de 1,204, un point de fusion compris entre 50 et 55°C, une viscosité de 241 cs à 60°C et un point d'éclair de 280°C. De préférence, les matières qui ont des poids moléculaires intermédiaires d'environ 1500 à 8000 seront choisies pour l'invention.

Pour faciliter la solubilisation des inhibiteurs et la manipulation des compositions finales, surtout lorsque les véhicules sont relativement visqueux, on peut incorporer un diluant en même temps que le véhicule. Dans ce but, on peut utiliser n'importe quelle substance capable de réduire la viscosité du véhicule et de contribuer à sa solubilité sans effets secondaires. On peut employer des alkylène-glycols, y compris de façon non limitative, l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le butylène-glycol et leurs mélanges. On peut utiliser des glycols de cette catégorie contenant de 2 à 6 atomes de carbone par molécule et 2 groupes hydroxyle dans la chaîne. Ces glycols agissent comme des agents de ramollissement pour des cires d'un poids moléculaire élevé. Parmi les diluants préférés on citera l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, les polypropylène-glycols et leurs mélanges, mais toujours hydro-solubles.

Le premier ingrédient essentiel des présentes

compositions est constitué par les sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques aromatiques contenant de 6 à 14 atomes de carbone cycliques et 1 à 2 groupes d'acide carboxylique fixés aux atomes cycliques de carbone. On peut utiliser des sels répondant à la formule $R(COOM)_n$, dans laquelle R représente un radical aryle en C_6-C_{14} , un radical aryle en C_6-C_{14} substitué par un alkyle en C_1-C_{10} , un radical aryle en C_6-C_{14} substitué par un alcényle en C_2-C_{10} , ou un radical aryle en C_6-C_{14} substitué par un cycloalkyle en C_3-C_7 , M représente un métal alcalin et n est un nombre entier égal à 1 ou à 2.

Les composés mentionnés ci-dessous comprennent les sels de métaux alcalins des acides benzoïque, toluïque, alpha-naphtoïque, bêta-naphtoïque, 1,2,3,4-tétrahydro-2-naphtoïque, 1-phénanthroïque, 2-phénanthroïque, 3-phénanthroïque, 9-phénanthroïque, 1-anthroïque, 9-anthroïque, et similaires parmi les acides mono-carboxyliques ; des acides phtalique, isophtalique, téréphtalique, diphenyl-2,2'-dicarboxylique (diphénique), diphenyl-3,3'-dicarboxylique (diphénique) et diphenyl-4,4'-dicarboxylique et similaires parmi les acides dicarboxyliques.

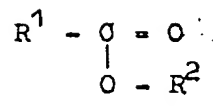
Les composés en question sont notamment les benzoate, toluate, naphtoate, phtalate et anthroate de sodium ; les benzoate, toluate et naphtoate de potassium ; le benzoate et naphtoate de césium ; le benzoate de lithium ; le phtalate de potassium ; l'anthroate de lithium et le naphtoate de césium.

Les sels préférés sont les benzoates de métaux alcalins, à savoir le benzoate de sodium, le toluate de sodium, le benzoate de lithium, le benzoate de potassium,

le tolu de potassium, le benzoate de sodium et leurs mélanges. Ces sels sont solubles ou susceptibles de dispersion dans des véhicules et on les utilise à raison d'environ 12 parties par 100 parties du véhicule. On peut descendre jusqu'à 1 partie de ce sel par 100 parties du véhicule. Le noyau de l'acide aromatique peut contenir des groupes non-interférents comme des groupes alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple allant du méthyle au décyle, les radicaux non saturés correspondants, et les radicaux cyclo-alkyle de 3 à 7 atomes de carbone. La présence de ces chaînes latérales augmente fréquemment la solubilité des sels, surtout dans des huiles minérales et dans des véhicules analogues.

Le second ingrédient essentiel de l'inhibiteur de corrosion dans les compositions selon l'invention est constitué par les sels de métaux alcalins de l'acide nitreux (HNO_2). Les sels de ce groupe sont les nitrites de sodium, de potassium, de lithium, de césium et leurs mélanges. En raison de son faible prix et de son efficacité particulière on préfère le nitrite de sodium. On utilise ces sels dans le véhicule à raison d'environ 1 à 2 parties par 100 parties du véhicule.

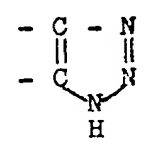
Le troisième ingrédient essentiel de l'inhibition de la corrosion dans les présentes compositions est constitué par les esters alkyliques, alcényliques et cyclo-alkyliques des acides carboxyliques aromatiques contenant de 6 à 14 atomes cycliques de carbone dans la portion aromatique de la molécule et un seul groupe carboxyle fixé à un atome de carbone cyclique. Ce constituant peut être représenté par la formule :



dans laquelle R^1 est le même que R dans la formule des sels aromatiques, qui a été précédemment étudiée et R^2 représente un radical alkyle en C_1-C_{10} , un radical alcényle en C_2-C_8 ou un radical cycloalkyle en C_3-C_7 ou des groupes non interférents similaires. Comme exemples non limitatifs de R^2 on citera les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, butyle, iso-butyle, t-butyle, amyle, iso-amyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, vinyle, cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, et cyclohexyle. D'autres groupes non interférents peuvent être présents dans les molécules de ces esters.

Dans le mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, R^2 représente le groupe éthyle, propyle, iso-propyle, butyle, iso-butyle, t-butyle, ou amyle, c'est-à-dire qu'il contient de 2 à 5 atomes de carbone. Parmi les composés obtenus on citera les benzoates de butyle, de propyle, d'iso-propyle, de t-butyle, d'amyle, et d'iso-butyle, les naphtoates de butyle et d'iso-butyle. On utilise ce troisième ingrédient dans le véhicule à raison d'environ 2 à 12 parties par 100 parties du véhicule.

Le quatrième et dernier ingrédient essentiel inhibiteur de corrosion dans les présentes compositions est constitué par tout composé stable ayant au moins une fonction triazole, c'est-à-dire contenant le groupe :



et les formes tautomères de celui-ci. Les valences res-

tantes des deux atomes de carbone dans la fonction triazole peuvent être reliées à tout autre groupe non interférent, tel que l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_8 ou un groupe alkylène en C_4 afin de former le benzotriazole et les composés apparentés. Tous ces composés sont stables, ne réagissent pas avec les acides ou les bases, résistent à l'oxydation et à la réduction et agissent comme des bases extrêmement faibles. Si l'on remplace l'atome d'hydrogène sur l'un des atomes d'azote par un métal alcalin, on obtient des sels stables qui sont également utilisables selon l'invention. Les produits préférés sont le benzotriazole, l'azimino-toluène, le 8-méthyl-benzotriazole et leurs mélanges. Ces composés sont solubles ou susceptibles de dispersion dans le véhicule et on les utilise à raison de 1 à 10 parties par 100 parties du véhicule.

Les Exemples non limitatifs des compositions que l'on peut utiliser servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée :

EXEMPLE 1

	<u>Parties</u>
Véhicule inerte.....	100
Benzoate de sodium.....	5
Nitrite de sodium.....	1
Benzoate d'éthyle.....	3
Benzotriazole.....	2

EXEMPLE 2

Véhicule inerte.....	100
Benzoate de lithium.....	4
Nitrite de potassium.....	1,5
Benzoate de butyle.....	3
Azimino-toluène.....	2,5

PartiesEXEMPLE 3

Polyéthylène-glycol (6000).....	100
Diluant.....	100
Benzoate de sodium.....	10
Nitrite de sodium.....	2
Benzoate d'amyle.....	6
Benzotriazole.....	4

EXEMPLE 4

Polyéthylène-glycol (6000).....	40
Ethylène-glycol.....	60
Naphtoate de potassium.....	5
Nitrite de potassium.....	1
Nitrite de sodium.....	0,5
Benzoate d'amyle.....	4
Azimino-toluène.....	4

EXEMPLE 5

Polyéthylène-glycol (4000).....	60
Propylène-glycol.....	40
Benzoate de césium.....	6
Nitrite de sodium.....	2
Benzoate d'éthyle.....	4
8-méthyl-benzotriazole.....	4

EXEMPLE 6

"Carbowax 8000".....	45
Ethylène-glycol.....	45
Propylène-glycol.....	10
Naphtoate de potassium.....	2
Nitrite de potassium.....	1
Benzoate de potassium.....	1
Benzoate de t-butyle.....	2,5
Benzotriazole.....	2,5

Parties

EXEMPLE 7

Huile minéral lubrifiante.....	100
"Triton X-100".....	10
Benzoate de sodium.....	6
Nitrite de lithium.....	2
Benzoate d'éthyle.....	4
Naphtoate d'amyle.....	1
Benzotriazole.....	4

EXEMPLE 8

Cire de paraffine.....	100
Ethylène-glycol.....	40
Dodécyl-benzène-sulfonate de sodium.....	10
Naphtoate de césium.....	5
Nitrite de lithium.....	3
Benzoate de propyle.....	1
Benzoate d'amyle.....	1,5
Benzotriazole.....	4

On mixtionne facilement les inhibiteurs de corrosion qui doivent servir à préparer les compositions selon l'invention en les ajoutant successivement, ou en mélange, au véhicule et en appliquant un chauffage modéré, de l'ordre de 77°C. En général, une simple agitation suffira à mettre en solution les inhibiteurs combinés. On obtient une distribution uniforme des inhibiteurs dans des véhicules comme l'huile minérale ou la cire hydro-soluble en dissolvant les inhibiteurs dans le glycol et en introduisant ensuite cette solution dans la partie restante du véhicule. Lorsque le véhicule est l'eau, une huile ou une cire, il est commode, bien que pas toujours

nécessaire, d'employer environ 1 à 15 parties (par 100 parties de véhicule) d'un savon, d'un détergent, d'un surfactif ou d'un produit similaire, comme il est décrit ci-dessous. Puisque la plupart des ingrédients sont ou bien solubles dans l'eau ou bien dispersables dans l'eau, leur dissolution dans les cires hydrosolubles n'est pas difficile.

On peut utiliser les présentes compositions de plusieurs façons, comme des inhibiteurs d'une corrosion par contact, des inhibiteurs de corrosion en phase vapeur, ou des inhibiteurs de ces deux corrosions simultanément. On peut réduire la corrosion des surfaces métalliques d'un objet enveloppé dans une matière quelconque, par exemple une matière d'emballage, un papier, un carton, une étoffe, une pellicule de matière plastique, ainsi que d'un objet placé par exemple dans un récipient métallique. En maintenant à l'intérieur de l'enveloppe les compositions selon l'invention, ce qui a pour effet de créer une atmosphère non corrosive.

L'invention est particulièrement applicable à des atmosphères contenant de l'eau et de l'air. Il suffit de permettre au mélange des ingrédients et du véhicule de diffuser dans l'atmosphère à l'intérieur de l'enveloppe et de venir en contact avec les surfaces métalliques. On peut mélanger les compositions selon l'invention avec une matière absorbante inerte, comme des lanières de papier ou des sciures et utiliser le tout comme matière d'emballage pour des pièces métalliques, ou on peut encore appliquer le produit à la pièce métallique sous forme d'une graisse, ou d'un constituant d'une graisse. Une technique

préférée consiste à traiter la matière d'emballage avec la présente composition en utilisant à cet effet un appareillage classique d'enduisage ou d'imprégnation, et à appliquer ensuite le papier traité, avec le côté enduit sur l'intérieur, sous forme d'un paquet ou d'un récipient pour le métal à protéger. Les détersifs appropriés sont notamment le "Triton X-100" qui est une marque déposée et comprend le condensat de 9 à 10 groupes d'oxyde d'éthylène avec de l'octyl-phénol, le dodécyl-benzène-sulfonate de sodium ou similaire.

R É S U M É

A.- Composition de protection contre la corrosion et les ternissures de pièces métalliques, caractérisée par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1) Elle comprend un mélange de (a) des sels de formule $R(COOR^M)_n$ dans laquelle R représente un radical aryle en C_6-C_{14} , éventuellement substitué par un alkyle en C_1-C_{10} , par un alcényle en C_2-C_{10} ou par un cycloalkyle en C_3-C_7 , M représente un métal alcalin et n est un nombre entier égal à 1 ou à 2 ; (b) des sels de formule $M-NO_2$ dans laquelle M représente un métal alcalin ; (c) des esters de la formule R^1-COOR^2 dans laquelle R^1 a la même signification que sous (a) et R^2 représente un radical alkyle en C_1-C_{10} , ou un radical alcényle en C_2-C_8 ou un radical cyclo-alkylène en C_3-C_7 ; et (d) des composés stables contenant au moins un groupe triazole.

2) Le mélange comprend environ 1 à 12 parties de l'ingrédient (a), environ 1 à 2 parties de l'ingrédient (b), environ 2 à 12 parties de l'ingrédient (c) et environ 1 à 10 parties de l'ingrédient (d).

- 3) La composition contient un véhicule.
- 4) L'ingrédient (a) est un sel de métal alcalin de l'acide benzoïque; l'ingrédient (b) est un sel de métal alcalin de l'acide nitreux; l'ingrédient (c) est un ester alkylique de l'acide benzoïque; et l'ingrédient (d) est le benzotriazole, l'azimino-toluène, le 8-méthyl-benzotriazole ou un mélange de ces derniers.
- 5) Le véhicule est un alkylène-glycol.
- 6) Le véhicule est un éthylène-glycol, un propylène-glycol, un polypropylène-glycol, un mélange de ces derniers, et les autres ingrédients représentent au total 10 à 30 parties par 100 parties du véhicule.
- 7) Le véhicule est un alkylène-glycol et les autres ingrédients sont le benzoate de sodium, le nitrite de sodium, le benzoate de butyle et le benzotriazole.
- 8) Le véhicule est un mélange d'un alkylène-glycol d'un poids moléculaire pouvant atteindre environ 500 et d'un polyalkylène-glycol d'un poids moléculaire d'environ 1500 à 8000.
- 9) Le véhicule étant l'un de ceux mentionnés au paragraphe 8) ci-dessus, les autres ingrédients sont ceux spécifiés sous 7).
- 10) La composition contient environ 100 parties du véhicule, 6 parties de benzoate de sodium, 1,5 partie de nitrite de sodium, 4 parties de benzoate de butyle et 3 parties de benzotriazole.
- 11) La composition comprend essentiellement une quantité relativement faible d'un inhibiteur de corrosion mixte qui comprend environ 1 à 12 parties d'un sel de métal alcalin de l'acide benzoïque, 1 à 2 parties d'un sel

de métal alcalin de l'acide nitreux, 2 à 12 parties d'un ester alkylique de l'acide benzoïque et 1 à 10 parties d'un composé ayant une fonction triazole, qui est le benzo-triazole, l'azimino-toluène, le 8-méthyl-benzotriazole ou un mélange de ces derniers, et un véhicule comprenant environ 50 parties de cire hydrosoluble choisie parmi les polyéthylène-glycols d'un poids moléculaire d'environ 1500 à 8000 et environ 50 parties d'un agent de ramollissement hydrosoluble pour cette cire, cet agent étant l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, un polypropylène-glycol ou un mélange de ces derniers, de sorte que la composition permet d'enduire ou d'imprégner une matière d'emballage afin d'empêcher la corrosion atmosphérique des objets métalliques enveloppés dans cette matière.

12) La composition comprend les ingrédients suivants dans les proportions indiquées :

	<u>Parties</u>
- Polyéthylène-glycol (poids moléculaire environ 1500 à 8000)	50
- Propylène glycol	50
- Benzoate de sodium	6
- Nitrite de sodium	1,5
- Benzoate de butyle	4
- Benzotriazole	3

de sorte que la composition peut servir à enrober ou à imprégner une matière d'emballage pour inhiber la corrosion atmosphérique d'objets métalliques contenus dans cet emballage.

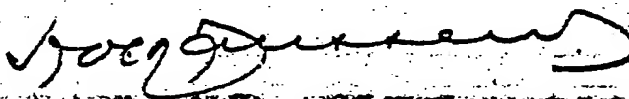
B.- Procédé pour réduire la corrosion de métaux, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1) On maintient ces métaux en présence d'un véhicule de polyglycol contenant des quantités capables d'inhiber la corrosion des divers ingrédients d'inhibition de la corrosion mentionnés au paragraphe A.

2) On maintient la matière d'inhibition de la corrosion en contact avec les métaux.

3) Les métaux sont en contact avec un milieu aqueux.

Bruxelles, le 11 août 1967
P. Pen.: Société dite :
THE CROMWELL PAPER COMPANY.



THIS PAGE BLANK (USPTO)